

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-066687

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(51)Int.Cl.

C02F 1/58

(21)Application number : 06-205259

(71)Applicant : SHINRIYOU:KK

(22)Date of filing : 30.08.1994

(72)Inventor : FURUSE MASAYUKI
UEZONO AKIHIRO

(54) TREATMENT OF WASTE LIQUID INCORPORATING BOROFLUORIDE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a treating method by which a borofluoride compound contained in a waste liquid is precipitated as solids hardly soluble in water at near the normal temp. in a short time, therefore the waste liquid is made harmless.

CONSTITUTION: A waste liquid incorporating a borofluoride compound is mixed with a calcium compound and aluminum sulfate and then calcium hydroxide is added thereto to separate the fluoride as solids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-66687

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl.⁴

C 0 2 F 1/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M

H

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-205259

(22) 出願日 平成6年(1994)8月30日

(71) 出願人 594146179

株式会社新菱

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番2号

(72) 発明者 古瀬 正幸

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番2号

新菱ケミカル株式会社内

(72) 発明者 植園 明浩

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番2号

新菱ケミカル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ホウフッ素化合物を含有する廃液の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 ホウフッ素化合物を含有する廃液を、常温付近で、短時間で水に難溶性の固形分として沈殿させ、無害化する処理方法を提供すること。

【構成】 ホウフッ素化合物を含有する廃液にカリウム化合物と硫酸アルミニウムを添加混合したあと、水酸化カルシウムを添加し、フッ化物を固形分として分離することを特徴とする。

【効果】 上記目的が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホウフッ素化合物を含有する廃液を処理するにあたり、この廃液に塩化カリウム、硫酸カリウム、フッ化カリウムの一種以上と硫酸アルミニウムを添加混合する第一工程、この第一工程終了後、液に水酸化カルシウムを添加混合し、生成した固形分を分離して除去する第二工程、よりなることを特徴とするホウフッ素化合物を含有する廃液の処理方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の方法で得られた一次処理水につき、少なくとも一回、請求項 1 に記載の手順で処理を繰り返すことを特徴とする請求項 1 に記載のホウフッ素化合物を含有する廃液の処理方法。

【請求項 3】 第二工程で得られた処理水に、酸を添加し処理水の pH を 3 以下に調整することを特徴とする請求項 2 に記載のホウフッ素化合物を含有する廃液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ホウフッ素化合物を含有する廃液の処理方法に関する。更に詳しくは、ホウ素とフッ素との化合物（以下「ホウフッ素化合物」と言う）を含有する廃水を処理する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ホウフッ素化合物を含有する廃液は、半田メッキ工場、有機合成のアルキル化、異性化または縮合、重合反応の際の触媒として使用する化学工場、ホウフッ素化合物を製造する化学工場などで発生する。これら廃液をそのまま一般の河川に排水することは、環境衛生上の観点から好ましくなく、水質汚濁防止法でもフッ素分は 15 mg/リットル以下にして排水するように排水基準が規定され、都道府県によっては更に厳しい基準が制定されている。しかしながら、ホウフッ素化合物は化学的に安定な化合物であり、通常のフッ素除去処理法としての石灰との反応では、ほとんど除去することができず、現状では適当な処理法が見当たらない。

【0003】 ホウフッ素化合物を含有する廃液を処理する技術としては、特公昭 52-32747 号公報、特公昭 54-5628 号公報、特公昭 54-18064 号公報、特公昭 58-34193 号公報などに記載の方法が提案されている。これらの提案されている方法は、本発明者らの実験によると、次のような欠点があることが分かった。

【0004】 特公昭 52-32747 号公報に記載の方法は、フッ素化合物を含有する廃液に、カルシウムを加え、フッ素を水に難溶性のフッ化カルシウム (CaF_2) として固定して分離する方法であるが、廃液を処理する際の条件が、ゲージ圧 1 kg/cm^2 以上に加圧しつつ、 100°C 以上の高温にする必要があり、操作が繁雑である。特公昭 54-5628 号公報に記載の方法は、ホウフッ素化合物を含有する廃液に、水酸化アルミ

ニウムを添加し、 $20\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で反応させ、ホウフッ素化合物をホウ素とアルミニウムフッ化物とに分解し、次にこの液にカルシウムを添加しアルミニウムフッ化物をフッ化カルシウム (CaF_2) として固定して分離する方法であるが、処理できる廃液中のフッ素化合物の濃度が最大 5000 ppm と制約がある。

【0005】 また、特公昭 54-18064 号公報に記載の方法は、ホウフッ素化合物を含有する廃液に、硫酸アルミニウム、臭化アルミニウム、アルミニウムの塩化物または第二鉄塩の一種または二種以上を添加して、ホウフッ素化合物を分解し、ついでこの溶液に水酸化カルシウムを添加して難溶性フッ化物として固液分離し、水溶性アルミニウム化合物として硫酸を添加してフロックを形成させて分離除去する方法である。この方法によって常温で処理するには処理時間が長くなり、処理時間を短縮するには狭い範囲での温度制御 ($50\pm 2^\circ\text{C}$) が必要である。また処理できる廃液中のフッ素化合物の濃度が最大 500 ppm 以下と制約がある。さらに、特公昭 58-34193 号公報に記載の方法は、ホウフッ素化合物を含有する廃液に、金属アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、またはミョウバンの内の少なくとも一種以上を分解剤として使用し、この溶液にカルシウム塩を添加または添加しないで、生成沈殿物を分離除去する方法である。この方法によるときは、ホウフッ素化合物を分解させるのに長時間を要し、かつ、処理できる廃液中のフッ素化合物の濃度が最大 7500 ppm 以下と制約がある。

【0006】 上記に提案されている方法の他に、ホウフッ素化合物に硝酸カリウムを添加して水に難溶性のホウフッ化カリウム塩 (KB F_4) として、固定・回収する方法も提案されているが、処理後の廃液中に硝酸イオンが多量に存在し、固定・回収操作に加えて、処理後の廃液に別途中和処理を施さないと、排水基準を満たさないという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとした課題】 本発明者らは、かかる現状に鑑み、ホウフッ素化合物を高濃度で含有する廃液を、常温付近で操作が可能で、かつ、ホウフッ素化合物を短時間で固形分として沈殿させ、処理後の廃液の後処理が不要な処理方法を提供することを目的として鋭意検討した結果、ホウフッ素化合物を特定の手順で処理することにより、水に難溶性のホウフッ化カリウム塩 (KB F_4) に換えて固定して無害化でき、廃液の後処理が不要であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために、本発明の請求項第 1 項に記載の発明においては、ホウフッ素化合物を含有する廃液を処理するにあたり、この廃液に塩化カリウム、硫酸カリウム、フッ化カリウムの一種以上と硫酸アルミニウムを添加混合する第一工

程、この第一工程終了後、液に水酸化カルシウムを添加混合し、生成した固形分を分離して除去する第二工程という二工程により処理するという手段を講じているものである。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明方法は、水に可溶性のホウフッ素化合物（ホウ素とフッ素との化合物）を含む廃液を処理の対象とする。ホウフッ素化合物の具体例としては、化学反応の触媒として使用される BF_3 、メッキ浴成分として使用される NaBF_4 、 KBF_4 、 NH_4BF_4 、 HBF_4 、 $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ などが挙げられるが、これら例示したものに限定されるものではない。

【0010】本発明方法によるときは、第一工程では、ホウフッ素化合物を含有する廃液に、塩化カリウム、硫酸カリウム、フッ化カリウムの一種以上と硫酸アルミニウムを添加混合する。塩化カリウム、硫酸カリウム、フッ化カリウムは、廃液に含まれるホウフッ素化合物と反応して難溶性のホウフッ化カリウム塩（ KBF_4 ）を生成させる。これは塩化カリウムを使用した場合は次の反応式、すなわち、 $\text{HBF}_4 + \text{KCl} \rightarrow \text{KBF}_4 + \text{HCl}$ で表される。上記カリウム化合物の中では、塩化カリウムが最も好ましい。

【0011】ホウフッ素化合物を含有する廃液に、塩化カリウム、硫酸カリウム、フッ化カリウムの一種以上を添加するには、廃液を攪拌しつつ、これらカリウム化合物の粉末を直接添加してもよく、これらを水に溶解した水溶液として添加してもよい。添加するカリウム化合物量は、ホウフッ素化合物のモル数より若干多いモル数とする。添加する方式は、一度に全量添加する方式、分割して逐次添加する方式、連続的に添加する方式などいずれの方式であってもよい。添加する際の温度条件は、常温でも若干加温した状態のいずれであってもよい。添加する際の圧力は、常圧とするのがよい。

【0012】第一工程では、廃液に硫酸アルミニウムを添加混合する。硫酸アルミニウムは、ホウフッ化カリウム塩の凝集効果を向上させる機能を果す。硫酸アルミニウムは粉末を直接添加してもよく、これらを水に溶解した水溶液として添加してもよい。ホウフッ素化合物を含有する廃液に上記カリウム化合物の添加終了後、廃液を攪拌しつつ、添加するのがよい。この際添加する硫酸アルミニウムの量は、処理水に対して1重量%以上とするのが好ましい。硫酸アルミニウムを添加する際の温度は、常温でも若干加温した状態のいずれであってもよい。圧力は、常圧が好ましい。第一工程で廃液に添加するカリウム化合物と硫酸アルミニウムとの添加順序は、カリウム化合物を添加した後硫酸アルミニウムを添加する様に記載したが、これらの添加順序には制限がなく、硫酸アルミニウムを先に添加してもよい。

【0013】第二工程では、廃液に水酸化カルシウムを

加える。水酸化カルシウムは上記第一工程終了後の酸性の廃液を、弱酸性または中性になるように中和する機能を果す。廃液を中和することにより、固液分離装置の腐蝕の問題、処理終了後の処理水を廃棄する際の排水基準の問題を解消することができる。水酸化カルシウムの添加量は、廃液を、弱酸性または中性になるような範囲で選ばれ、これを添加する際の温度は、常温でも若干加温した状態のいずれであってもよい。

【0014】第二工程では、第一工程で凝集したホウフッ化カリウム塩を固液分離し、固形分は除去し、処理水は残存するホウフッ素化合物の量に応じて、排水したり再処理に付したりする。固形分は処理水の下方に沈殿するので、固液分離は容易である。固形分がフロック状の場合は、濾過法により固液分離可能である。処理水に残存するフッ素化合物の量が15mg/リットル以上の場合、規制値を越えこのままでは排水できないので、再処理、場合によっては再再処理に付し、フッ素化合物の量を規制値以下に調整して排水する必要がある。

【0015】処理水を再処理または再再処理に付す場合には、第一工程におけると同様、まず、カリウム化合物を添加混合し、次に、硫酸アルミニウムを添加混合する。この際添加する硫酸アルミニウムの量は、処理水に対して6重量%以上とするのが好ましい。第二工程では、まず、水酸化カルシウムで処理水を中和し、次に、固液分離する。なお、処理水を再処理または再再処理に付す場合には、処理水に酸を添加してpH3以下、望ましくはpH1以下にすると、処理効果が向上し好ましい。この際添加できる酸は、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸が挙げられるが、水質汚濁防止法などの規制の問題から硫酸が好ましい。また、第二工程を遂行する際に、廃液に高分子凝集剤を存在させておくと、ホウフッ素化合物の処理効果が向上し好ましい。

【0016】本発明方法は、次の様な特別に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明方法による時は、ホウフッ素化合物を高濃度で含有する廃液を、常温付近で処理することができる。
2. 本発明方法による時は、ホウフッ素化合物を短時間で無害な固形分として沈殿させ回収することができる。
3. 本発明方法による時は、処理後の処理水につき後処理を付すことなしに排水することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載例に限られるものではない。なお、以下の例において廃液、処理水中のフッ素の分析は、これらをJISK0102によって蒸留したあと、フッ素イオンメーター（東亜電波社製）によって測定した。

【0018】【実施例1】

（一次処理）半田メッキ工場で使用されたホウフッ素化合物を含む廃液（フッ素8.1重量%）100mlに、

塩化カリウムを12g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウムを3g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は24.3gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた処理水（以下「一次処理水」と言う）につきフッ素分析を行ったところ、725ppmであった。

（二次処理）上ので得られた一次処理水に塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウムを3g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを9.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は2.8gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた処理水（以下「二次処理水」と言う）につきフッ素分析を行ったところ、49ppmであった。

【0019】[実施例2]

（一次処理）実施例1における同様な廃液（フッ素7.5重量%）800mlに、塩化カリウムを103.7g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウムを8g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを5.2に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は32.9gであった。引続き30分間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた一次処理水につきフッ素分析を行ったところ、725ppmであった。

（二次処理）一次処理水100mlに塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウム3g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを9.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は2.4gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につきフッ素分析を行ったところ、58ppmであった。

【0020】[実施例3]

（一次処理）実施例2に記載の例に同じ。

（二次処理）一次処理水100mlに塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウム6g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを9.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は4.5gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につきフッ素分析を行ったところ、13ppmであった。

【0021】[実施例4]

（一次処理）半田メッキ工場で使用されたハウフッ素化合物を含む廃液（フッ素1.7重量%）500mlに、塩化カリウムを12.8g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウムを5g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを5.1に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は6.3gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた一次処理水につきフッ素分析を行ったところ、

1170ppmであった。

（二次処理）一次処理水100mlに塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウム6g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを8.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は5.7gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につきフッ素分析を行ったところ、17ppmであった。

【0022】[実施例5]

（一次処理）実施例4に記載の例に同じ。

（二次処理）一次処理水100mlに48%の硫酸を添加してこの液のpHを1に調節したあと、塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウム6g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを8.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は6.0gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につきフッ素分析を行ったところ、11ppmであった。

【0023】[実施例6]

（一次処理）実施例4で使用したのと同種の廃液（フッ素1.7重量%）500mlに、塩化カリウムを12.8g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウムを5g添加した。この液のpHは1.9であった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた一次処理水につきフッ素分析を行ったところ、1050ppmであった。

（二次処理）一次処理水100mlに塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウム6g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを8.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は5.7gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につきフッ素分析を行ったところ、15ppmであった。

【0024】[実施例7]

（一次処理）実施例6に記載の例に同じ。

（二次処理）一次処理水100mlに48%の硫酸を添加してこの液のpHを1に調節したあと、塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウム6g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを8.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は6.0gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につきフッ素分析を行ったところ、11ppmであった。

【0025】[実施例8]

（一次処理）半田メッキ工場で使用されたハウフッ素化合物を含む廃液（フッ素1.43重量%）500mlに、塩化カリウムを11g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウムを5g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを5.2に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は6.8gであった。

引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた一次処理水につきフッ素分析を行ったところ、750ppmであった。

(二次処理) 一次処理水100mlに48%の硫酸を添加してこの液のpHを1に調節したあと、塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウム6g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを9.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は6.8gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につ

きフッ素分析を行ったところ、10ppmであった。

【0026】[実施例9]

(一次処理) 実施例2に記載の例に同じ。

(二次処理) 一次処理水100mlに48%の硫酸を添加し、この液のpHを1に調節したあと、塩化カリウムを1g添加し、攪拌下30分間反応させたあと、硫酸アルミニウム6g添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを9.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は7gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につ

きフッ素分析を行ったところ、10ppmであった。

【0027】[実施例10]

(一次処理) 実施例2に記載の例に同じ。

(二次処理) 一次処理水100mlに48%の硫酸を添加し、この液のpHを1に調節したあと、塩化カリウムを1g添加し、攪拌下1時間反応させたあと、硫酸アル*

* ミニウム6gと、アニオン性高分子凝集剤(ダイアクリア-MA3000H、三菱化成社製商品名)を100ppm添加したあと、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを9.5に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は7.1gであった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につきフッ素分析を行ったところ、6ppmであった。

【0028】[実施例11]

(一次処理) 半田メッキ工場で使用されたホウフッ素化合物を含む廃液(フッ素3.54重量%)2m³に、水を2m³加えて混合したあと、攪拌下1時間反応させたあと、塩化カリウムを180kg添加し、攪拌下35分間反応させたあと、硫酸アルミニウムを50kg添加し、さらに水酸化カルシウムを添加してpHを5.2に調節した。この際要した水酸化カルシウムの量は140kgであった。引続き90分間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた一次処理水につきフッ素分析を行ったところ、333ppmであった。

(二次処理) 上記の一次処理で得られた一次処理水に、48%の硫酸を添加してpHを1に調節したあと、塩化カリウムを30kg添加し、硫酸アルミニウムを150kg添加し、攪拌下30分間反応させたあと、さらに水酸化カルシウムを120kg添加した。添加後の液のpHは、10.2であった。引続き1時間攪拌を継続たあと、濾過して固液分離し、得られた二次処理水につきフッ素分析を行ったところ、5ppmであった。

【手続補正書】

【提出日】平成6年9月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明方法によるときは、第一工程では、ホウフッ素化合物を含有する廃液に、塩化カリウム、硫酸カリウム、フッ化カリウムの一種以上と硫酸アルミニウムを添加混合する。塩化カリウム、硫酸カリウム、フッ化カリウムは、廃液に含まれるホウフッ素化合物と反応して難溶性のホウフッ化カリウム塩(KBF₄)を生成させる。これは塩化カリウムを使用した場合は次の反応式、すなわち、 $HBF_4 + KCl \rightarrow KBF_4 + HCl$ で表される。上記カリウム化合物の中では、塩化カリウムが最も好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】第二工程では、第一工程で凝集したホウフッ化カリウム塩を固液分離し、固形分は除去し、処理水は残存するホウフッ素化合物の量に応じて、排水したり再処理に付したりする。固形分は処理水の下方に沈殿するので、固液分離は容易である。固形分がフロック状の場合は、濾過法により固液分離可能である。処理水に残存するフッ素含有量が規制値15mg/リットル以上の場合、規制値を越えこのままでは排水できないので、再処理、場合によっては再再処理に付し、フッ素化合物の量を規制値以下に調整して排水する必要がある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【発明の効果】本発明方法は、次の様な特別に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明方法による時は、ホウフッ素化合物を高濃度で含有する廃液を、常温付近で処理することができる。
2. 本発明方法による時は、ホウフッ素化合物を短時間

で無害な固形分として沈殿させ回収することができる。
3. 本発明方法による時は、処理後の処理水につき後処

理を付すことなしに排水することができる。